

**BE902257**

Publication Title:

Prod. of D-glucose and starch hydrolysis

Abstract:

Abstract not available for BE902257

Abstract of corresponding document: FR2563234

D-glucose and starch hydrolysates are prepd. by hydrolysis of starch (-contg. materials) by acid and/or enzymic catalysis by (a) sterilising a partial hydrolysate having an ED value of 15-35%, which has been previously purified by mechanical solid/liquid sepn. and adsorptive sepn. involving a heating step; (b) adjusting the pH value of the sterilised partial hydrolysate to 4-6; (c) adding free enzyme; (d) placing the enzyme-catalysed substrate into one or more reaction vessels contg. enzyme/support complexes in noninhibited diffusion from and subjecting the substrate to hydrolysis by the combined action of the free enzyme and the supported enzyme; (e) continuing the hydrolysis at 326-338 (331-350) deg.K and an initial ED value of 35-80%. (f) effecting the treatment batchwise or continuously in one or more steps, until final specific hydrolysis of the prod. (g) deactivating the enzyme by heating, (h) purifying the deactivated hydrolysate and (i) converting it by thermal concn., crystallisation, spray-drying or granulation in turbulent layers into a finished or ready for use prod. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide < d4e /td>

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



# BREVET D'INVENTION

N° 902.257

Classif. Internat.: C12P

Mis en lecture le:

16 -08- 1985

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle*

*Vu le procès-verbal dressé le 23 avril 19 85 à 14 h 30*

par l'Office de la Propriété industrielle

## ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : VEB MAISAN WERKE  
Monplaisierstrasse, Barby/Elbe (République Démocratique  
d'Allemagne)

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles

un brevet d'invention pour Procédé de préparation du D-glucose et de produits  
d'hydrolyse de l'amidon

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet  
déposée en République Démocratique d'Allemagne le 23 avril  
1984 sous le n° WP C 12 P / 262 161.5

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit  
de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans  
préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et  
éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 15 mai 19 85

PAR DELEGATION SPECIALE

le Directeur

L. WUYTS

90257

01393 NL hg - 13001  
B. 76 128 DS

Description jointe à une demande de

## BREVET BELGE

déposée par : VEB Maisan Werke

ayant pour objet : Procédé de préparation du D-glucose  
et de produits d'hydrolyse de l'amidon

---

Qualification proposée : BREVET D'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée en République  
Démocratique allemande le 23 avril 1984 sous le n°  
WP C 12 P /262 161.5

La présente invention concerne un procédé de  
préparation du D-glucose et de produits d'hydrolyse de  
l'amidon, au départ d'amidon et de matières premières  
ou de produits bruts contenant de l'amidon, par hydro-  
lyse à catalyse acide et/ou enzymatique.

Le D-glucose et les produits d'hydrolyse de  
l'amidon (que l'on appellera dans la suite du présent  
mémoire "hydrolysats d'amidon") constituent des pro-  
duits d'anoblissement traditionnels de l'industrie de  
l'amidon.

Le procédé classique de préparation d'hydrolysats  
à partir d'amidon était un procédé d'hydrolyse acide.

Il est cependant connu depuis longtemps qu'au  
cours de l'hydrolyse acide, principalement lors de  
l'hydrolyse totale de l'amidon en D-glucose, plus par-  
ticulièrement pendant le traitement d'amidons céréa-  
liers, se forment des substances de la nature de l'hu-  
mine en raison de la formation de produits de d'inver-  
sion et, qu'en outre, se manifestent d'importantes  
pertes de rendement par la formation de produits de  
réaction du glucose et d'acides aminés. La filtration et  
la cristallisation des hydrolysats obtenus par catalyse

acide exigent de fortes dépenses, le produit résiduaire obtenu dans ce cas étant la substance que l'on appelle hydrol.

5 Un progrès important a consisté en la mise au point de procédés enzymatiques qui déterminent actuellement les normes opératoires industrielles.

10 L'inconvénient des procédés suivant la voie acido-enzymatique ou la voie enzymatique double, réside dans la perte de l'enzyme d'origine ou native, après une seule utilisation et dans les longues durées de réaction nécessaires à la phase aminoglucosidique de l'hydrolyse totale avec les dimensions des réacteurs concomitamment obligatoirement importantes.

15 La fixation des enzymes de scission de l'amidon sur une matière de support interne permettrait de pallier l'inconvénient essentiel du procédé enzymatique et rendrait possible l'utilisation répétée de l'enzyme.

20 Bien que l'on travaille depuis à peu près 1970 à l'immobilisation d'amylases, il n'existe jusqu'à présent dans le monde, aucune application ou mise en oeuvre industrielle d'alpha-amylases ou d'amyloglucosidases fixées dans l'industrie de l'hydrolyse de l'amidon. De nombreux facteurs ont conditionné de manière déterminante ce retard d'application industrielle -  
25 Hartmeier, W. "Immobilisierte Enzyme für die Lebensmitteltechnologie" dans Gerdian 77 (1977) N° 7-9- cite principalement des raisons économiques, outre un défaut de thermostabilité.

30 La faible thermostabilité des enzymes fixées sur support conduit à la caractéristique que des températures réactionnelles de 308-318° K sont habituelles pour la phase amino-glucosidique de l'hydrolyse totale avec une glucoamylase fixée sur support lors des tenta-

tives expérimentales. A des températures réactionnelles si basses, les oligomères de l'amidon sont extraordinairement sensibles aux infections étrangères, compte non tenu même de l'activité enzymatique de bien plus  
5 faible ampleur.

Les basses températures réactionnelles imposées par les conditions opératoires entraînent des taux de conversion proportionnellement faibles lors de l'utilisation d'enzymes de scission de l'amidon fixées sur  
10 support dans des réacteurs à lit fixe, à lit tourbillonnant et tubulaires, si bien que l'utilisation d'enzymes fixées sur support ne rapporte pas d'avantages économiques importants jusqu'à ce jour, par rapport aux procédés classiques de l'hydrolyse de  
15 l'amidon à l'aide d'enzymes natives.

La présente invention a pour but de permettre l'utilisation industrielle d'enzymes fixées sur support tout en utilisant les installations industrielles existantes, en réduisant de ce fait la consommation spécifique d'enzyme, comme aussi la consommation spécifique d'amidon et les frais de purification lors de la préparation et du traitement des hydrolysats, en augmentant les rendements espace-temps des installations d'hydrolyse par un raccourcissement des durées réactionnelles  
20 et la conception d'un déroulement continu de la production, en abaissant les prix de revient de manière importante par des rendements de cristallisation supérieurs ou par une granulation en couche tourbillonnante  
25 ou par pulvérisation directe et en réduisant les frais d'investissement nécessaires.  
30

L'objectif sur lequel se fonde la présente inven-

tion était de découvrir un procédé de préparation du D-glucose et d'hydrolysats d'amidon d'une conception telle que le risque de contamination ou de recontamination des produits précurseurs ou intermédiaires de l'hydrolyse totale s'en trouve considérablement réduit par le fait que grâce à la détermination des conditions opératoires, la stabilité thermique ou thermostabilité des enzymes peut être augmentée et l'importante chute de l'activité initiale de l'enzyme fixée sur support est éliminée.

La présente invention a donc plus particulièrement pour objet un procédé de préparation du D-glucose et d'hydrolysats d'amidon par hydrolyse à catalyse acide et/ou enzymatique de l'amidon et de matières premières ou produits bruts qui contiennent de l'amidon, lequel procédé se caractérise en ce que l'on stérilise un hydrolysat partiel possédant une valeur ED de 15 à 35 %, qui a été au préalable purifié par séparation solide/liquide mécanique et séparation adsorptive, par la mise en oeuvre d'une étape de chauffage, en ce que l'on règle la valeur du pH de l'hydrolysat partiel stérile à 4,0-6,0, on ajoute une dose d'enzyme libre au substrat à pH corrigé, on soumet le substrat catalysé par l'enzyme, dans un ou plusieurs récipients de réaction dans lesquels on a disposé des complexes enzyme/support sous une forme à diffusion non inhibée, à un traitement hydrolytique combiné par l'enzyme libre et par l'enzyme fixée sur un support, on poursuit le traitement hydrolytique à une température de 326-338° K, de préférence de 331-335° K, comme aussi à une valeur ED initiale de 35-80 %, on poursuit le traitement par charges successives ou de manière continue, en une ou plusieurs étapes, jusqu'au point final

de l'hydrolyse spécifique du produit, puis on inactive l'enzyme par une étape de chauffage, on purifie l'hydrolysats inactivé, on le transforme par concentration thermique et/ou par cristallisation ou par séchage par pulvérisation ou par granulation en couche turbulente en produit fini ou prêt à l'emploi.

Suivant une forme de réalisation préférée du procédé suivant l'invention, on utilise, à titre d'enzyme de scission de l'amidon ou des oligosaccharides, une alpha-amylase, une bêta-amylase ou l'amyloglucosidase, sous la forme de l'enzyme libre ou d'une enzyme fixée sur support.

Suivant encore une autre forme de réalisation du procédé suivant l'invention, on ajoute des bêta-glucanases, des pentasanases, des lipases ou des cellulases, à l'enzyme de scission de l'amidon ou des oligomères.

Encore une autre forme de réalisation préférée du procédé suivant l'invention se caractérise en ce que l'on réalise l'hydrolyse de l'hydrolysats partiel de manière continue ou quasi-continue, sous la forme d'un procédé en une ou plusieurs étapes.

Une autre forme de réalisation préférée du procédé suivant l'invention se caractérise en ce que l'on utilise de manière appropriée plus de 6 réservoirs pour l'exploitation continue au cours de l'hydrolyse totale de l'hydrolysats partiel.

En outre, une forme de réalisation avantageuse du procédé suivant la présente invention se caractérise en ce que la séparation solide/liquide mécanique de l'hydrolysats partiel se déroule suivant des processus à étapes multiples à des valeurs ED de 35 à 80 %.

En outre, des formes de réalisation préférées du



procédé suivant l'invention se caractérisent encore en ce que s'opère une addition d'activité définie à l'aide d'enzyme native qui provient essentiellement des résidus appauvris des quantités d'enzyme nécessaires à l'immobilisation, en ce qu'on prélève des hydrolysats des compositions les plus diverses en chaque position appropriée à cette fin au cours des processus à étapes multiples et en ce que l'on utilise des réacteurs à écoulement avec des températures de réaction de 318-338°K en combinaison avec des réacteurs à agitateur montés en amont.

Une variante particulière de la solution apportée par la présente invention consiste en ce que l'on stérilise un hydrolysate partiel préalablement purifié, présentant une valeur ED de 15 à 35 %, par un traitement de courte durée à haute température, on ajoute à l'hydrolysate partiel, une enzyme libre constituée d'alpha-amylase, de bêta-amylase ou d'amyloglucosidase en une proportion de 2 à 8 U par gramme d'hydrolysate, on injecte le substrat activé par l'enzyme libre dans un récipient de réaction dans lequel on a disposé en général complémentaiement un complexe d'enzyme fixée sur support sous une forme à diffusion non inhibée, on réalise l'hydrolyse de l'hydrolysate partiel en présence de l'enzyme libre et de l'enzyme fixée sur support à une température de 326-338° K, jusqu'à une valeur ED de 35 à 80 %, on prélève le produit intermédiaire, y compris l'enzyme libre qui y est contenue, hors du premier récipient de réaction et on poursuit l'hydrolyse totale dans d'autres récipients dans lesquels sont présentes des enzymes fixées sur support en un agencement non inhibeur de diffusion, à une température de 326 à 338° K, de préférence de 329 à 335° K, jusqu'à

l'obtention d'une valeur ED de 95 à 99 %, puis on désactive l'enzyme libre présente en-dehors du récipient de réaction par la mise en oeuvre d'une étape de chauffage, on purifie l'hydrolysats total inactivé et on le traite par cristallisation à refroidissement ou par granulation par pulvérisation ou en couche turbulente.

Une autre variante particulière de la solution apportée par la présente invention consiste en ce que l'on ajoute une enzyme libre (alpha-amylase, amyloglucosidase) à l'hydrolysats partiel possédant une valeur ED de 15 à 35 %, on traite l'hydrolysats partiel activé à l'enzyme dans plusieurs récipients de réaction raccordés en série, dans lesquels sont disposés des complexes avec des enzymes fixées sur support en une forme à diffusion non inhibée, en conditionnant de telle manière l'injection et la durée de séjour en mode opératoire stationnaire ou immobile, qu'à la température réactionnelle de 326 à 328° K se développe dans le premier récipient une valeur ED de 40 à 80 %, puis on poursuit la mise en oeuvre de l'hydrolyse totale dans les récipients de réaction suivants, à l'aide de l'enzyme fixée sur support ajoutée, jusqu'à une valeur ED de 95 à 99 %, on inactive ensuite l'enzyme libre par la mise en oeuvre d'une étape de chauffage et on purifie l'hydrolysats total inactivé et on le traite par cristallisation ou par granulation par pulvérisation ou en couche tourbillonnante.

Une autre variante particulière du procédé consiste en ce que l'on ajoute une enzyme libre appartenant au groupe d'enzymes de scission de l'amidon ou des oligomères de l'amidon en proportion dosée à l'hydrolysats partiel possédant une valeur ED de 15 à 35 %, en ce que l'on conduit l'hydrolyse de l'hydrolysats

partiel activé à l'enzyme dans un récipient de réaction à l'intérieur duquel ou à l'extérieur duquel on a disposé un complexe d'enzyme fixée sur support, à une température de 308-338° K, jusqu'à une valeur ED de 35 à 80 % et on réalise ensuite l'hydrolyse totale dans un réacteur à colonne à une température réactionnelle de 318-338° K, de préférence de 326-329° K, jusqu'à une valeur ED de 50 à 96 %.

Une autre variante particulière supplémentaire du procédé consiste en ce que l'on ajoute une enzyme libre (alpha-amylase, amyloglucosidase) à l'hydrolysats partiel possédant une valeur ED de 15 à 35 %, on injecte de manière continue l'hydrolysats partiel activé à l'enzyme dans un ou plusieurs récipients de réaction raccordés en série, qui contiennent, à l'intérieur ou à l'extérieur, un complexe d'enzyme fixée sur support, on conduit l'hydrolyse dans ce ou ces récipients à une température de 326 à 338° K jusqu'à une valeur ED de 38 à 70 %, puis on inactive l'enzyme libre par la mise en oeuvre d'une étape de chauffage, on purifie l'hydrolysats inactivé et on le concentre jusqu'à une teneur en substance sèche d'environ 80 % par évaporation. Au cours de cette variante opératoire, on obtient un sirop d'amidon à forte proportion de glucose.

Une autre variante particulière et spéciale du procédé suivant l'invention, consiste en ce que l'on ajoute une bêta-amylase à titre d'enzyme libre à l'hydrolysats partiel possédant une valeur ED de 15 à 35%, on injecte l'hydrolysats partiel activé à l'enzyme de manière continue dans un ou plusieurs récipients de réaction raccordés en série, qui contiennent, à l'intérieur ou à l'extérieur, un complexe d'enzyme fixée sur support, on y opère l'hydrolyse à une température de 328 à

343° K jusqu'à une valeur ED de 40 à 65 %, on procède ensuite à l'inactivation de l'enzyme libre par une étape de chauffage, on purifie l'hydrolysats inactivé et on le concentre en une masse sèche d'environ 80 % par évaporation. La mise en oeuvre de cette variante opératoire permet d'obtenir un sirop enrichi en maltose.

Lors de la mise en oeuvre du procédé suivant la présente invention, on utilise des appareils à agitateur que l'on met en oeuvre de manière classique dans l'industrie des réactions chimiques et biochimiques et que l'on emploie pour la préparation d'hydrolysats d'amidon à l'aide d'enzymes libres. Le complexe d'enzyme fixée sur support est agencé de manière fixe ou mobile dans l'appareil à agitation. On utilise à cette fin des tubes perforés ou des boudins en forme de filets, réalisés en tissus de tamisage, si bien que l'on n'inhibe pas la diffusion. Les tubes ou les boudins en forme de filets sont disposés dans la zone à turbulence maximale.

Dans le cas d'une disposition à l'extérieur, on exploite l'appareil à agitateur unique comme un réacteur à recyclage différentiel. Le complexe d'enzyme fixée sur support est alors fixé fermement dans le tube de la pompe de recyclage entre deux plateaux tamiseurs.

Un objet du procédé conforme à la présente invention est, entre autres, la réduction de la chute de l'activité initiale d'enzymes fixées sur support- (Fischer, J. "Untersuchungen zum Einfluss synthetischer Träger auf heterogene Enzymreaktionen", Dissertation B, math.-nat.-Fakultät, MLU Halle-Wittenberg, 1980). Grâce à l'addition d'une proportion comparativement faible d'enzyme, on peut obvier à l'inconvénient d'utilisation connu jusqu'à ce jour des enzymes fixées sur support.

A titre de supports pour enzymes qui conviennent à la mise en oeuvre du procédé suivant la présente invention, on peut citer des verres macroporeux, des gels de silice, des celluloses prétraitées, le polystyrène macroporeux, le chlorure de polyvinyle et analogues. De préférence, on utilise comme support le produit appelé Wofatit  $\gamma$  58 (produit du combinat chimique Bitterfeld).

Avec utilisation de la gamme de dosage de l'enzyme native variant de 2 à 8 U/g d'hydrolysate, on parvient, lors de la mise en oeuvre du procédé conforme à la présente invention, à des durées d'exploitation de l'enzyme fixée sur support de 2 mois, sans chute sensible de l'activité initiale. L'invention a aussi pour objet une conception des conditions réactionnelles enzymatiques plus actives par rapport à l'état de la technique. On a constaté que grâce à la concentration initiale élevée en constituants du substrat monomères ou dimères, la stabilité thermique de l'enzyme fixée sur support était améliorée. Simultanément, une plus forte proportion de constituants du substrat monomères ou dimères entraîne une pression osmotique supérieure qui, en relation avec les températures réactionnelles élevées conformes à la présente invention exclut la formation ou la propagation des micro-organismes. De ce fait, un mode opératoire continu est possible sans prendre de précautions particulières.

En correspondance au nombre et à la dimension des réservoirs, comme aussi à la durée de séjour moyenne nécessaire, on agence, dans chaque appareil à agitateur, l'activité liée nécessaire pour garantir une hydrolyse optimale en relation avec l'enzyme native. Lorsque l'on opère en continu, la régulation de la

valeur finale de l'hydrolyse peut s'effectuer par l'instauration de l'injection de substrat de départ, par l'intermédiaire de l'activité enzymatique libre et liée et par la détermination de la température d'hydrolyse.

5 La valeur du pH se choisit, lors de la mise en oeuvre du procédé conforme à la présente invention, dans la gamme de 4,0 à 4,7 lorsque l'on opère avec des gamma-amylases. Lors de l'utilisation du procédé conforme à la présente invention, on peut réduire la consommation

10 d'enzyme de 75 à 80 % par rapport à l'hydrolyse effectuée avec une enzyme libre.

Lors de la mise en oeuvre du procédé conforme à la présente invention, il est d'autre part possible d'utiliser, à titre d'enzyme libre, l'enzyme native

15 subsistant dans la solution d'enzyme appauvrie nécessaire à la fixation de l'enzyme libre sur un support. De ce fait, il est possible d'épargner davantage encore d'enzymes. Conformément à la présente invention, la purification et la stérilisation de l'hydrolysât partiel

20 peuvent être réalisées selon la technologie de filtration concernée, même après l'addition de l'enzyme native à des valeurs ED de 35 à 80 %, lorsque l'activité catalytique de l'enzyme native est garantie par le raccordement en amont d'un appareil à tubes,

25 dans lequel on n'a pas disposé d'enzyme fixée.

La circonstance que l'on peut mettre le procédé conforme à la présente invention en oeuvre dans des appareils à agitateur de construction classique acquiert une importance particulière. De ce fait, il est

30 possible d'augmenter considérablement le rendement d'installations de ce genre qui n'ont jusqu'à présent travaillé que par charges successives ou alors de manière continue à l'aide d'enzymes libres, si bien que

de nouveaux frais d'investissement sont supprimés.

La mise en oeuvre du procédé conforme à la présente invention sera à présent davantage éclairée à la lumière des exemples de réalisation qui suivent.

5

#### EXEMPLE 1

Préparation de D-glucose monohydraté.

On règle le pH d'une suspension d'amidon possédant une masse sèche d'environ 35 % à 2,2 à l'aide d'acide chlorhydrique et on en réduit la valeur ED jusqu'à 10 % dans un convertisseur continu à une température de 403° K. On règle ensuite la valeur du pH de l'amidon liquéfié à l'acide à 5,5-6,0 et on refroidit le produit jusqu'à une température de 358° K. On amorce la décomposition ou dégradation amylolytique par l'addition d'une alpha-amylase bactérienne et on la poursuit jusqu'à une valeur ED de 24 %. On incorpore ainsi entre 1500 et 2500 unités SKB par kilo d'amidon.

10

15

20

Le préhydrolysat préparé par voie alpha-amylolytique acide est amené à un pH de 4,5 et purifié à l'aide d'une centrifugeuse à vis continue, un séparateur à décantation et un filtre à couches.

On stérilise le préhydrolysat acide/alpha-amylolytique obtenu est purifié par un traitement dans un échangeur de chaleur à plateaux et une étuve tubulaire chauffable.

25

Les traces de complexes de lipides, d'albumines et de dextrans encore contenues dans le préhydrolysat stérile s'éliminent par voie adsorptive à l'aide d'une résine adsorbante appropriée.

30

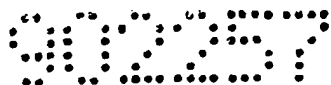
On considère à présent le déroulement stationnaire ou immobile du procédé. L'hydrolyse totale de

l'hydrolysat partiel est accomplie par le traitement conforme à la solution offerte par la présente invention.

Pour le traitement hydrolytique, on prévoit une cascade de 10 étages de récipients à agitateur, chauffables, raccordés en série, avec une capacité de chacun 40 m<sup>3</sup>. L'hydrolyse s'effectue à une température de 333° K, à une valeur de pH de 4,1-4,7 et à une teneur en substance sèche du substrat d'environ 35 %. En vue du traitement, on ajoute de 5 à 8 U par gramme de substrat sec d'amyloglucosidase provenant d'*Aspergillus niger* à l'hydrolysat partiel purifié et stérilisé. On injecte l'hydrolysat partiel activé à l'enzyme dans le premier récipient de traitement. Le premier récipient de réaction contient un complexe d'enzyme fixée sur support. La valeur ED moyenne du substrat dans la première enceinte de réaction varie entre 55 et 60 %. Le substrat présentant cette valeur ED moyenne pénètre dans le second récipient à agitateur. Dans la seconde enceinte de réaction, on a disposé 150 kg de résine de support activée à l'enzyme. La valeur ED moyenne varie dans la gamme de 70 à 75 % dans le second récipient de réaction. Le produit intermédiaire présentant cette valeur ED est transféré de la seconde enceinte de réaction dans la troisième enceinte de réaction. Dans le troisième au dixième récipients de réaction, on a disposé de 300 à 350 kg de résine de support. La résine de support est mise en place dans les récipients à agitateur dans la zone de la plus grande turbulence.

L'activité globale active garantit une valeur ED de 97 à 98 % à la sortie du dixième appareil à agitateur. Le débit de la cascade se situe à environ 7,3 m<sup>3</sup>/h, ce qui correspond à une production annuelle d'en-





viron 23.000 tonnes d'hydrolysats total. On épargne ainsi de 65 à 70 % d'enzymes.

En vue de son traitement ultérieur, on prélève l'hydrolysats total du dixième appareil à agitateur, on  
5 l'inactive par la mise en oeuvre d'une étape de chauffage, on le purifie, on le concentre par voie thermique et on le sèche par pulvérisation.

Le produit est du dextrose avec une valeur ED de 97 à 98 %.

10

#### EXEMPLE 2

Préparation de sirop d'amidon.

L'hydrolysats partiel obtenu, purifié et stérilisé  
15 de la manière décrite à l'exemple 1, est transformé, conformément à la présente invention, en un sirop d'admidon à spectre saccharidique classique.

Le traitement s'effectue dans un récipient à  
20 agitateur possédant une capacité ou contenance de 32 m<sup>2</sup>. Le récipient à agitateur chauffable est équipé d'un agitateur à hélice. Pour la mise en oeuvre du procédé conforme à la présente invention, on règle la valeur du pH de l'hydrolysats partiel à 4,2 et on lui  
25 ajoute 2 U de glucoamylase par gramme d'hydrolysats.

Ensuite, on introduit l'hydrolysats partiel activé à l'enzyme dans le réacteur de traitement. Dans ce réacteur de traitement, on a disposé fixement un complexe de support et d'enzyme dans la zone de turbulence  
30 de l'agitateur à hélice.

Par l'activité combinée d'enzymes libres et fixées sur support, on assiste à une dégradation plus poussée de l'hydrolysats partiel et on retire l'hydroly-

sat partiel du récipient à agitateur avec une valeur ED moyenne de 42 %.

Le débit atteint environ 2 tonnes par heure.

- 5 On inactive l'hydrolysate par mise en oeuvre d'une étape de chauffage, on le purifie et on le concentre par voie thermique jusqu'à une masse sèche d'environ 80 %.

### EXEMPLE 3

- 10 Préparation d'un sirop enrichi en maltose.

- On transforme l'hydrolysate partiel obtenu conformément à l'exemple 1 suivant l'invention, en un sirop d'amidon à proportion en maltose élevée. Pour ce faire, on règle le pH de l'hydrolysate partiel à une valeur qui varie de 5,4 à 5,8 et on lui ajoute de l'alpha-amylase native. On injecte continuellement l'hydrolysate partiel activé à l'enzyme dans un récipient à agitateur chauffable d'une contenance de 15 m<sup>3</sup>.  
20 350 kg de résine de support sont fixement agencés dans le récipient de traitement. A titre de résine de support, on utilise la Wafatit γ 58. On avait activé l'enzyme de support avec une alpha-amylase fongique provenant d'*Aspergillus eryzae*. La température du substrat est réglée à 332° K.  
25

Pour un débit massique d'une tonne, on obtient un sirop enrichi en maltose avec environ 50 % de maltose dans la substance sèche.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de D-glucose et d'hydrolysats d'amidon par hydrolyse à catalyse acide et/ou enzymatique de l'amidon et de matières premières, lequel procédé se caractérise en ce que  
5 l'on stérilise un hydrolysats partiel possédant une valeur ED de 15 à 35 %, qui a été au préalable purifié par séparation solide/liquide mécanique et séparation adsorptive, par la mise en oeuvre d'une étape de chauffage, en ce que l'on règle la  
10 valeur du pH de l'hydrolysats partiel stérile à 4,0-6,0, on ajoute une dose d'enzyme libre au substrat à pH corrigé, on soumet le substrat catalysé par l'enzyme, dans un ou plusieurs récipients de réaction dans lesquels on a disposé des complexes  
15 enzyme/support sous une forme à diffusion non inhibée, à un traitement hydrolytique combiné par l'enzyme libre et par l'enzyme fixée sur un support, on poursuit le traitement hydrolytique à une température de 326-338° K, de préférence 331-335° K, comme aussi à une valeur ED initiale de  
20 35-80 %, on poursuit le traitement par charges successives ou de manière continue, en une ou

plusieurs étapes jusqu'au point final de l'hydrolyse spécifique du produit, puis on inactive l'enzyme par une étape de chauffage, on purifie l'hydrolysats inactivé, on le transforme par concentration thermique et/ou par cristallisation ou par séchage par pulvérisation ou par granulation en couche turbulente en produit fini ou prêt à l'emploi.

10 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre d'enzyme de scission de l'amidon ou des oligosaccharides, une alpha-amylase, une bêta-amylase ou l'amyloglucosidase, sous la forme de l'enzyme libre ou d'une  
15 enzyme fixée sur support.

3. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on ajoute des bêta-glucanases, des pentasanases, des  
20 lipases ou des cellulases, à l'enzyme de scission de l'amidon ou des oligomères.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que l'on  
25 réalise l'hydrolyse de l'hydrolysats partiel de manière continue ou quasi-continue, sous la forme d'un procédé en une ou plusieurs étapes.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise de manière appropriée plus de 6 réservoirs pour l'exploitation continue au cours de l'hydrolyse totale de l'hydrolysats partiel.  
30

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la séparation solide/liquide mécanique de l'hydrolysats partiel se déroule suivant des processus à étapes multiples à des valeurs ED de 35 à 80 %.
7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que s'opère une addition d'activité définie à l'aide d'enzyme native qui provient essentiellement des résidus appauvris des quantités d'enzyme nécessaires à l'immobilisation.
8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 7, caractérisé en ce que l'on prélève des hydrolysats des compositions les plus diverses en chaque position appropriée à cette fin au cours des processus à étapes multiples.
9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que l'on utilise des réacteurs à écoulement avec des températures de réaction de 318-338° K en combinaison avec des réacteurs à agitateur montés en amont.
10. D-glucose, préparé par mise en oeuvre du procédé spécifié dans l'une quelconque des revendications 1 à 9.
11. Hydrolysats d'amidon, préparés par mise en oeuvre du procédé spécifié dans l'une quelconque des revendications 1 à 9.

BRUXELLES, le 23 AVR 1985

E. Pon VEB Maisan  
Wenke

E. Pon BUREAU VALERIE BOEHNEN

e